

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-047227

(43)Date of publication of application : 12.02.2002

(51)Int.Cl.

C07C 39/17
C07B 61/00
C07C 37/20
// C08G 59/04
C08G 63/199
C08G 64/06

(21)Application number : 2000-231111

(71)Applicant : OSAKA GAS CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : MURASE HIROAKI
YAMADA MITSUAKI
SUDA YASUHIRO
OGATA KAZUYUKI

(54) METHOD FOR PRODUCING FLUORENE DERIVATIVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fluorene derivative, by which the fluorene derivative having excellent transparency and high purity can simply be produced at a low cost without using gaseous hydrogen chloride difficult to be handled.

SOLUTION: This method for producing the fluorene derivative [9,9-bis(1 to 4C alkylhydroxyphenyl) fluorene] comprises subjecting fluorene and a phenol compound to a condensation reaction in the coexistence of a thiol compound and hydrochloric acid. The weight ratio of fluorene/thiol is preferably about 1/0.01 to 1/0.5, and the weight ratio of the thiol compound/hydrogen chloride in the hydrochloric acid is preferably about 1/0.1 to 1/3. The thiol compound may be mercaptocarboxylic acid (β -mercaptopropionic acid).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-47227

(P2002-47227A)

(43) 公開日 平成14年2月12日 (2002.2.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 39/17		C 0 7 C 39/17	4 H 0 0 6
C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	4 H 0 3 9
C 0 7 C 37/20		C 0 7 C 37/20	4 J 0 2 9
// C 0 8 G 59/04		C 0 8 G 59/04	4 J 0 3 6
63/199		63/199	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-231111(P2000-231111)	(71) 出願人	000000284 大阪瓦斯株式会社 大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号
(22) 出願日	平成12年7月31日 (2000.7.31)	(72) 発明者	村瀬 裕明 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
		(72) 発明者	山田 光昭 大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪 瓦斯株式会社内
		(74) 代理人	100090686 弁理士 鍛田 充生
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 フルオレン誘導体の製造方法

(57) 【要約】

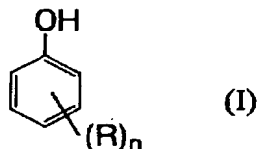
【課題】 透明性に優れた高純度なフルオレン誘導体を、取扱いの難しい塩化水素ガスを使用することなく、安価かつ簡便に製造する方法を提供する。

【解決手段】 フルオレノンとフェノール類 (2-C₁₋₄アルキルフェノールなど) とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させて、フルオレン誘導体 [9, 9-ビス (C₁₋₄アルキルヒドロキシフェニル) フルオレンなど] を製造する。フルオレノンとチオール類との割合 (重量比) は、フルオレノン/チオール類 = 1/0.01~1/0.5程度であり、チオール類と塩酸水中の塩酸との割合 (重量比) は、チオール類/塩酸 = 1/0.1~1/3程度である。チオール類としては、メルカプトカルボン酸 (β-メルカプトプロピオン酸) が使用できる。

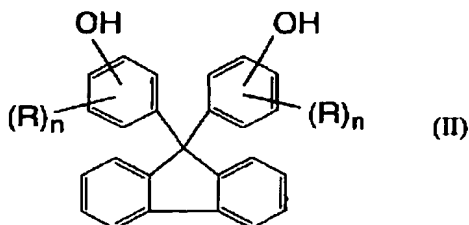
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 フルオレノンと式 (I) で表されるフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させて、式 (II) で表されるフルオレン誘導体を製造する方法。

【化 1】



【化 2】



(式中、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシクロアルキル基を表す。nは0～2の整数を表す)

【請求項 2】 式 (I) で表されるフェノール類が 2-C₁₋₄アルキルフェノールである請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 チオール類がメルカプトカルボン酸である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 フルオレノンとチオール類との割合(重量比)が、フルオレノン/チオール類=1/0.01～1/0.5である請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 チオール類と塩酸水中の塩酸との割合(重量比)が、チオール類/塩酸=1/0.1～1/3である請求項 1 記載の方法。

【請求項 6】 フルオレノンとチオール類との割合(重量比)が、フルオレノン/チオール類=1/0.05～1/0.3であり、チオール類と塩酸水中の塩酸との割合(重量比)が、チオール類/塩酸=1/0.3～1/2である請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】 式 (II) で表されるフルオレン誘導体が 9,9-ビス(C₁₋₄アルキルヒドロキシフェニル)フルオレンである請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】 フルオレノンと 2-C₁₋₄アルキルフェノールとをβ-メルカプトプロピオン酸及び塩酸水の共存下で縮合反応させて、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-C₁₋₄アルキルフェニル)フルオレンを製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、光学レンズ、フィルム、光ファイバー、光ディスク等の素材原料として有用なフルオレン誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、ビスフェノール類を原料とするポリマー(例えば、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリエステル等)において、従来品よりも一層の耐熱性、透明性および高屈折率を備えた材料が強く要望されている。フルオレン誘導体の一種である 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン類は、耐熱性に優れ、高透明性で高屈折なポリマーを製造するための原料として有望であり、自動車用ヘッドランプレンズ、CD、CD-ROMピックアップレンズ、フレネルレンズ、レーザープリンター用 fθレンズ、カメラレンズ、リアプロジェクションテレビ用投影レンズ等の光学レンズ、位相差フィルム、拡散フィルム等のフィルム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基板等の素材原料として期待されている。

【0003】 9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンの合成方法としては、フルオレンを空気酸化して得られるフルオレノンを出発原料とし、塩化水素ガスおよびメルカプトプロピオン酸を触媒として用いてフェノールと縮合反応させる方法が知られている〔J. Appl. Polym. Sci., 27(9), 3289, 1982、特開平6-145087号公報、特開平8-217713号公報〕。

【0004】 しかし、この反応は脱水反応であるため、酸触媒として取扱いの難しい気体の塩化水素ガスを使用し、工業的に実施するためには専用の塩化水素ガス発生設備および除外装置を設ける必要がある。また、塩化水素ガスは消防法、高圧ガス取締法、毒劇物取締法、大気汚染防止法等の各種法規による規制があり、設備の設置、取扱い、貯蔵については十分な安全対策、環境対策が必要である。

【0005】 なお、酸触媒として、濃硫酸を用いる場合は、水の存在にもかかわらず、濃硫酸の脱水能力により、反応は進行する。しかし、硫酸廃液が多量に排出され処理に多大な労力を要する。

【0006】 一方、塩化水素ガスまたは濃硫酸を触媒とする製造方法で得られるフルオレン誘導体は、一般にスルホン化物などの不純物が存在し、黄色に着色する。従って、高い透明性が要求される前述のポリカーボネートやポリエステル樹脂の原料として使用するためには、前記製造方法で得られたフルオレン誘導体を高度かつ厳密に精製する必要がある。そのため、種々の精製方法が検討されている(特開平6-321836号公報など)。しかし、このような精製では、多くの溶媒を使用し、また製造工程が長くなるため、製造原価のコストアップの要因になる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、取扱いの難しい塩化水素ガスを使用することなく、安全かつ簡便に高収率で、フルオレン誘導体を製造する方法を提供することにある。

【0008】また、本発明の他の目的は、煩雑な精製を行うことなく、安価かつ簡便に、透明性に優れた高純度なフルオレン誘導体を製造する方法を提供することにある。

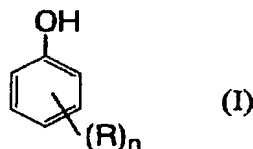
【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、塩化水素ガスに代えて塩酸水を用い、チオール類との共存下で反応を行うと、着色度合いの少ない透明性に優れたフルオレン誘導体を簡便な方法で得られることを見出した。

【0010】すなわち、本発明では、フルオレノンと式(Ⅰ)で表されるフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させることにより、式(Ⅱ)で表されるフルオレン誘導体を製造できる。

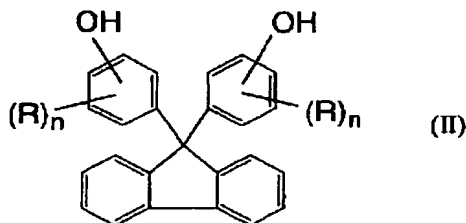
【0011】

【化3】



【0012】

【化4】



【0013】(式中、Rはアルキル基、アルコキシ基、アリール基又はシクロアルキル基を表す。nは0~2の整数を表す)

前記フェノール類としては、2-C₁₋₄アルキルフェノールが好ましい。前記チオール類として、メルカプトカルボン酸(特にβ-メルカプトプロピオン酸)を用いると、着色度合いが少なく、透明性に優れたフルオレン誘導体得られる。また、チオール類の使用量をいわゆる触媒量よりも多くするのが好ましい。例えば、フルオレノンとチオール類との割合(重量比)は、フルオレノン/チオール類=1/0.01~1/0.5、好ましくは1/0.05~1/0.3程度である。チオール類と塩酸水中の塩酸との割合(重量比)は、チオール類/塩酸=1/0.1~1/3、好ましくは1/0.3~1/2程度である。フルオレン誘導体としては、9,9-ビス(C₁₋₄アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、特に9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-C₁₋₄アルキルフェニル)フルオレンが好ましい。

【0014】このような方法では、1回だけの晶析操作により、従来の製造方法よりも黄色度を格段に低下でき

る。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明のフルオレン誘導体の製造方法は、フルオレノンとフェノール類とを、チオール類および塩酸水の共存下で縮合反応させる。

【0016】[フルオレン誘導体]式(Ⅰ)で表されるフルオレン誘導体において、Rはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表し、nは0~2の整数(特に、0又は1)を表す。

10 【0017】アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基等のC₁₋₄アルキル基が例示できる。

【0018】シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC₄₋₈シクロアルキル基(好ましくはC₅₋₈シクロアルキル基)が例示できる。

【0019】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等のC₁₋₄アルコキシ基が例示できる。

20 【0020】アリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基等のC₁₋₄アルキルフェニル基、ナフチル基等が例示できる。

【0021】Rとしては、アルキル基(例えば、C₁₋₄アルキル基、特にメチル基)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基)、アリール基(例えば、フェニル基)が好ましい。

30 【0022】ベンゼン環におけるヒドロキシ基と置換基Rの置換位置は、特に制限されず、例えば、ヒドロキシ基は、2-位、3-位、4-位のいずれであってもよく、好ましくは4-位である。置換基Rの置換位置は、nによっても変動するが、例えば、2-位、3-位、4-位、2,3-位、2,4-位、3,4-位等が例示でき、好ましくは3-位である。

40 【0023】フルオレン誘導体の具体例としては、例えば、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)フルオレン等の9,9-ビス(アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)フルオレン等の9,9-ビス(ジアルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレンなどの9,9-ビス(シクロアルキルヒドロキシフェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フルオレン; 9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニル)フルオレン

ルフェニル)フルオレンなどの9, 9-ビス(アリールヒドロキシフェニル)フルオレン等を挙げることができる。

【0024】これらのフルオレン誘導体の中でも、9, 9-ビス(ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(C_{1-4} アルキルヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(ヒドロシアリールフェニル)フルオレン、特に9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3- C_{1-4} アルキルフェニル)フルオレン〔例えば、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン〕が好ましい。

【0025】[フルオレノン]フルオレノンの純度は特に限定されないが、通常、95重量%以上、好ましくは99重量%以上である。

【0026】[フェノール類]フェノール類は、前記式(1)で表される。式(1)におけるR及びnは前記式(11)と同様である。

【0027】フェノール類の具体例としては、例えば、フェノール、アルキルフェノール(ο-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のクレゾール類)、ジアルキルフェノール(2, 3-ジメチルフェノール、2, 5-ジメチルフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等)、アルコキシフェノール(ο-メトキシフェノールなどのアニソール類など)、アリールフェノール(ο-フェニルフェノールなど)、シクロアルキルフェノール(2-シクロヘキシルフェノールなど)等を挙げることができる。フェノール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0028】これらのフェノール類の中でも、 C_{1-4} アルキルフェノール、特に2- C_{1-4} アルキルフェノール(例えば、ο-クレゾールなど)が好ましい。

【0029】フェノール類の純度は特に限定されないが、通常、95重量%以上、好ましくは99重量%以上である。

【0030】フェノール類の割合は、フルオレン誘導体を収率よく生成させる点及び副反応を抑制する点から、フルオレノンに対して、通常、過剰量用いられる。例えば、両者の割合(モル比)は、フルオレノン/フェノール類=1/2~1/30、好ましくは1/3~1/20、さらに好ましくは1/4~1/10程度である。なお、フェノール類を過剰量使用し、反応溶媒として用いることもできる。

【0031】[塩酸水]触媒としての塩酸水(塩酸水溶液)の濃度は、通常、5~36重量%程度であり、好ましくは20~36重量%程度である。塩酸水の割合(重量比)は、通常、塩酸(塩化水素)換算で、フルオレノン/塩酸=1/0.01~1/1、好ましくは1/0.05~1/0.5、さらに好ましくは1/0.1~1/0.3程度である。なお、フルオレノンとフェノール類

との反応は脱水反応であるため、塩酸水を用いても触媒活性を有効に発現させることができない。しかし、チオール類と組み合わせると、塩酸水を用いても、前記反応が有効に進行する。

【0032】[チオール類]助触媒としてのチオール類は、慣用のチオール類を使用することができる。例えば、メルカプトカルボン酸(チオ酢酸、β-メルカプトプロピオン酸、α-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオシュウ酸、メルカプトコハク酸、メルカプト安息香酸等)、アルキルメルカプタン(メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン等の C_{1-4} アルキルメルカプタン等)、アラキルメルカプタン(ベンジルメルカプタンなど)又はこれらの塩等が挙げられる。塩としては、例えば、アルカリ金属塩(ナトリウム塩など)が例示できる。チオール類は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0033】これらのチオール類の中でも、メルカプトカルボン酸(例えば、β-メルカプトプロピオン酸)が好ましい。

【0034】チオール類の割合(重量比)は、通常、フルオレノン/チオール類=1/0.01~1/0.5、好ましくは1/0.05~1/0.3、さらに好ましくは1/0.08~1/0.15程度である。本発明の製造方法では、塩酸水溶液と組み合わせて使用するチオール類を通常の触媒量よりも多く用いることにより、取扱いの難しい塩化水素ガスを用いることなく、高収率で高純度のフルオレン誘導体を得ることが可能となる。

【0035】チオール類と塩酸水との割合(重量比)は、塩酸水を塩酸(塩化水素)に換算して、通常、チオール類/塩酸=1/0.1~1/3、好ましくは1/0.3~1/2、さらに好ましくは1/0.5~1/1.5程度である。本発明の製造方法では、チオール類と塩酸とを前記割合で用いることにより、透明性に優れたフルオレン誘導体を簡便に製造することが可能となる。

【0036】[フルオレン誘導体の製造方法]本発明の製造方法は、フルオレノン、フェノール類(1)、チオール類、及び前記塩酸水を、反応器に仕込み、不活性ガス雰囲気中、攪拌することにより行うことができる。

【0037】反応温度は、使用するフェノール類やチオール類の種類によって異なるが、通常、10~80℃程度であり、好ましくは20~50℃程度である。反応温度が低すぎると反応速度が遅くなり、高すぎると副反応が生じて収率の低下を招く。

【0038】反応は、トルエン、キシレン等の溶媒の存在下で行ってもよいが、通常、溶媒の非存在下で行うことができる。また、過剰量のフェノール類を溶媒として用いる場合には、反応をよりスムーズに行うことができる。

【0039】反応は、液体クロマトグラフィーにより追跡でき、反応混合物中に未反応のフルオレノンが0.5重量%以下となった時点を終点とすることができる。反応終了後の反応混合物には反応生成物であるフルオレン誘導体以外に、未反応のフルオレノン、未反応のフェノール類、触媒、副反応生成物等が含まれている。

【0040】反応終了後、慣用の方法により高純度なフルオレン誘導体を得られる。例えば、反応混合物にアルカリ水溶液を加えて中和し、水層を除去した後、有機層に適宜、晶析用溶媒【例えば、芳香族炭化水素（トルエン、キシレン等）、低級脂肪族アルコール（メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール等のC₁₋₃アルキルアルコール）、低級脂肪族ケトン（アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、エチルプロピルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソプロピルケトン等のC₃₋₇アルキルケトン）等、又はこれらの混合溶媒】を加え、冷却することによって、結晶化させる。次いで、ろ過、分離することにより目的物を得ることができる。加える晶析用溶媒の量はフルオレン誘導体の種類により異なるが、通常、粗製品の1~5重量倍（好ましくは2~5重量倍）程度である。

【0041】本発明の製造方法によれば、1回の晶析を行うだけで、透明性が要求されるポリマー（ポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂等）の原料となりうる高純度なフルオレン誘導体を得られる。得られたフルオレン誘導体の黄色度（可視紫外吸収装置を用いて測定した透過率により算出）は、例えば、3以下、好ましくは2以下、さらに好ましくは1.5以下である。

【0042】

【発明の効果】本発明では、酸触媒として取扱いの難しい気体の塩化水素ガスを用いる代わりに、これまで酸触媒としては水分の存在が反応阻害となって活性が有効に発現しなかった塩酸水を使用できるため、安全かつ簡便に高収率でフルオレン誘導体を得られる。また、得られるフルオレン誘導体の純度及び透明度が高く、1回の晶析操作でポリマー原料として使用できるので、精製コストを抑制できる。

【0043】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示し、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0044】本実施例において、純度は高速液体クロマトグラフィー（Waters（株）製）に逆層カラムを用いて分析し、面積百分率で表示した。また、黄色度は可視紫外吸収装置（（株）日立製作所製）を用いて測定した透過率より算出した。さらに、収率は、フルオレノンに対するフルオレン誘導体の割合（モル比）を算出した。

【0045】実施例1

攪拌器、冷却器、および温度計を備えた2Lのガラス容器に、99重量%のフルオレノン75g、 α -クレゾール

ル270g、 β -メルカプトプロピオン酸8.5g、および36重量%塩酸水27gを仕込み、不活性ガス雰囲気中、25℃で6時間、続いて35℃で11時間攪拌することにより、反応を行った。反応生成物をHPLCで確認した結果、フルオレノンの残存量は0.1重量%以下であった。

【0046】得られた反応液に、トルエン300gおよび水80gを加えた後、32重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHが約7になるまで中和した後、水層を除去した。有機層を80℃に加温した後に、水80gで3回洗浄した。

【0047】減圧蒸留によりトルエン300gを回収したのち、有機層にトルエン-アセトンの混合液（混合比率1:4（重量比））500mlを加えて70℃で1時間攪拌したのちに、10℃まで冷却し、結晶化させることにより、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン140g（収率89%）を得た。

【0048】得られたフルオレン誘導体の純度は99.6重量%であった。また、黄色度は1.3（無色透明）であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

【0049】実施例2

α -クレゾール270gに代えてフェノール225gを用いる以外は実施例1と同様にして行った。その結果、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン127g（収率87%）が得られた。

【0050】得られたフルオレン誘導体の純度は99.3重量%であった。また、黄色度は1.7（無色透明）であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

【0051】実施例3

α -クレゾール270gに代えて α -フェニルフェノール425gを用いる以外は実施例1と同様にして行った。その結果、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル）フルオレン185g（収率90%）が得られた。

【0052】得られたフルオレン誘導体の純度は99.0重量%であった。また、黄色度は1.8（無色透明）であり、これ以上の晶析操作を行うことなく、ポリマー原料として使用できる。

【0053】比較例1

攪拌器、冷却器、温度計および塩化水素ガス導入管を備えた2Lのガラス容器に、99重量%のフルオレノン75g、 α -クレゾール160g及び β -メルカプトプロピオン酸2gを仕込み、不活性ガス雰囲気中、50℃で加熱攪拌し、フルオレノンを完全に溶解させた。塩化水素ガスを200ml/分で吹き込むことにより反応を開始し、反応温度を50℃に保ち、4時間反応を継続した。反応終了後、窒素ガスを5L/分で30分間吹き込

み、反応器内に残留する塩化水素ガスを追い出した。

【0054】得られた反応液に、トルエン300gおよび水80gを加えたのち、32重量%水酸化ナトリウム水溶液を加えてpHが約7になるまで中和した後、水層を除去した。有機層を80℃に加温した後に、水80gで3回洗浄した。

【0055】減圧蒸留によりトルエン300gを回収したのち、有機層にトルエン-アセトンの混合液（混合比率1:4（重量比））500mlを加えて70℃で1時間攪拌したのちに、10℃まで冷却し、結晶化させることにより、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシー-3-メチルフェニル）フルオレン120g（収率76%）を得た。

【0056】得られたフルオレン誘導体の純度は95.2重量%であった。また、黄色度は12.5（淡黄色）であり、ポリマー原料として使用可能な黄色度3以下にするためには、同条件で晶析操作をさらに3回行う必要があった。

【0057】比較例2

* オークレゾール160gに代えてフェノール133gを用いる以外は比較例1と同様にして行った。その結果、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン101g（収率69%）が得られた。

【0058】得られたフルオレン誘導体の純度は93.9重量%であった。また、黄色度は18.5（淡黄色）であり、ポリマー原料として使用可能な黄色度3以下にするためには、同条件で晶析操作をさらに3回行う必要があった。

10 【0059】比較例3

オルトクレゾール160gに代えてオルトフェニルフェノール252gを用いる以外は比較例1と同様にして行った。その結果、目的生成物である9,9-ビス（4-ヒドロキシー-3-フェニルフェニル）フルオレン113g（収率55%）が得られた。

【0060】得られたフルオレン誘導体の純度は96.1重量%であった。また、黄色度は19.3（淡黄色）であり、ポリマー原料として使用可能な黄色度3以下にするためには、晶析操作をさらに3回行う必要があった。

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 G 64/06

C 08 G 64/06

(72)発明者 須田 康裕

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

(72)発明者 緒方 和幸

大阪市中央区平野町四丁目1番2号 大阪

瓦斯株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC25 AC42 AD15 AD17

BA28 BA37 BA52 BB11 BB61

BC10 BC31 FC56 FE13

4H039 CA19 CA60 CG10

4J029 AA03 AA09 AB07 AE03 AE04

AE05 BD09A BD09B KA02

KA03

4J036 AD03 AD04 AD11 JA15